



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: 195 18 913.2-42
㉔ Anmeldetag: 29. 5. 95
㉕ Offenlegungstag: —
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 11. 98

DE 195 18 913 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:
Müller, Wolf-Rüdiger, Dr.-Ing., 70563 Stuttgart, DE;
Jörg, Ralf, Dipl.-Biol., 70569 Stuttgart, DE

㉘ Vertreter:
Möbus und Kollegen, 72762 Reutlingen

㉙ Erfinder:
gleich Patentinhaber

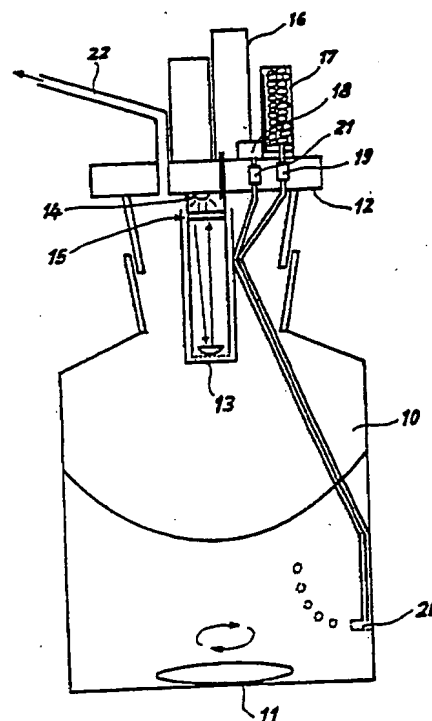
㉚ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 38 38 508 C2
DE 30 28 013 C2
US 50 51 551
EP 01 23 458 B1
EP 03 15 944 A2
EP 02 43 139 A2
EP 01 51 855 A1

DIN EN 29439;
W. Schäfer, M. Zöchbauer, tm Heft 6/1985,
S. 233-240;

㉛ Verfahren und Vorrichtung zur Überprüfung der aeroben biologischen Abbaubarkeit von Testsubstanzen

㉜ Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Messung
der CO₂-Konzentration in geschlossenen Systemen, wobei
die Infrarot-Absorption des im System vorhandenen oder
entstehenden Gases gemessen wird, ohne dem System zu
Meßzwecken Gas zu entnehmen.



DE 195 18 913 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Überprüfung der aeroben biologischen Abbaubarkeit von Testsubstanzen.

Bei aeroben biologischen Tests in einem geschlossenen System läßt sich aus dem gesamten entstehenden CO_2 , das mit zunehmendem biochemischen Abbau im Rahmen einer Mineralisation ansteigt, der nach der Versuchszeit erreichte Abbaugrad ermitteln, wie beispielsweise auch in der DIN-EN 29 439 angegeben ist. Bislang werden hierzu z. B. in einem Reaktionsgefäß mit der Testsubstanz sowie Mikroorganismen in zeitlichen Abständen Gasproben entnommen und diese analysiert. Aus der EP 0 151 855 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung eines Mikroorganismus über Messung des während des Abbaus einer bestimmten Substanz durch diesen Mikroorganismus entstehende CO_2 -Konzentration bekannt, wobei der Versuchsanordnung bei der Messung kein Gas entnommen wird. Die CO_2 -Messung erfolgt — wie bei der Vorrichtung nach der EP 0 315 944 — über die Messung der Infrarot-Absorption durch das entstehende Gas. Weitere Meßanordnungen für die Erfassung der Infrarot-Absorption von Gasen sind in der US-PS 5,051,551 und der EP 0 123 458 beschrieben. Allen diesen Meßanordnungen ist gemein, daß den Systemen zur Messung kein Gas entnommen werden muß, was die Versuchsbedingungen stören würde. Die Versuchsbedingungen verändern sich jedoch auch durch die Aufkonzentrierung von CO_2 , was in einer Rückkopplung zu einer ökologischen Beeinträchtigung des Systems und damit zu einer Verfälschung der Ergebnisse im Vergleich zu natürlichen Bedingungen oder zu vorgegebenen wohldefinierten Randbedingungen führt. Für diese Problematik bieten die bekannten Verfahren und Vorrichtungen jedoch keine Lösung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung und ein Verfahren zu schaffen, mit denen über eine kontinuierliche Erfassung der CO_2 -Konzentration in geschlossenen Systemen, ohne Störung sonstiger Systemeigenschaften eine Überprüfung der aeroben biologischen Abbaubarkeit von Substanzen vorgenommen werden kann.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Durch eine Gasumwälzung im System werden die Versuchsbedingungen nicht gestört. Somit eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch als Zusatzverfahren zu anderen Gasanalysen bzw. zur Messung des Sauerstoffverbrauches, der bei aeroben biologischen Abbauprozessen ein wichtiger Indikator für die Abbaubarkeit ist. Die Regelung der CO_2 -Konzentration kann auf einen vorgegebenen Wert oder Wertebereich vorgenommen werden, der weit außerhalb der natürlichen CO_2 -Gehalte der Luft liegen kann. Beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens auf biologische Abbauteils unter aeroben Bedingungen kann der Versuchsverlauf dann wie folgt aussehen: Nach Ansetzen der Testsubstanz mit entsprechenden Mikroorganismen wird das System hermetisch abgeschlossen. Die im System befindliche Gasphase hat zu Versuchsbeginn die Zusammensetzung der Luft. Die Konzentration von CO_2 in der Gasphase wird über die Infrarot-Absorption mit Hilfe eines Sensors exakt erfaßt. Nach Einsetzen der mikrobiologischen Stoffwechselprozesse wird unter Sauerstoffverbrauch CO_2 gebildet. Eine kontinuierliche Umwälzung der Gasphase des Systems beispielsweise über Mikropumpen durch die

Infrarot-Meßanordnung gewährleistet eine spektroskopische Verfolgung der Konzentrationszunahme des CO_2 . Bei Erreichen eines vorgebbaren Schwellwertes für die CO_2 -Konzentration im Gasraum kann ein Teil des CO_2 durch einen CO_2 -Absorber aus dem System entfernt und durch ein anderes Gas oder Gasgemisch, insbesondere durch Sauerstoff, ersetzt werden. Die Absorption erfolgt dabei solange, bis ein unterer vorgegebbarer Schwellwert für die CO_2 -Konzentration erreicht worden ist. Damit wird durch das Entziehen von CO_2 aus der Vorrichtung eine Übersättigung an CO_2 in der meist in einer wäßrigen Lösung angesetzten Testsubstanz verhindert und eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase beschleunigt. Nach Erreichen des unteren Schwellwertes wird die Vorrichtung wieder auf normalen Umwälzbetrieb geschaltet. Der sich in der Vorrichtung durch Entzug des CO_2 und Sauerstoffverbrauch bildende leichte Unterdruck kann bei aeroben Abbauprozessen durch eine elektrolytische Nachlieferung einer äquivalenten Menge an Sauerstoff bis zum Erreichen eines "mittleren" Ausgangsdruckes ausgeglichen werden, dessen Schwankungsbereich von den einstellbaren CO_2 -Schwellwerten beeinflußt wird. Damit sind alle Ausgangsbedingungen der Versuchsanordnung wieder hergestellt und es kann ein erneuter Zyklus von Sauerstoffverbrauch, CO_2 -Bildung, CO_2 -Absorption sowie Sauerstoffnachlieferung beginnen. Die Bestimmung der gesamten entstehenden CO_2 -Menge als Funktion der Zeit während einer Testphase kann durch Multiplikation der Zahl aller durchgeführten Absorptionszyklen mit dem Differenzwert der CO_2 -Konzentration zwischen oberem und unterem Schwellwert bestimmt werden. Dieser Wert muß noch durch die Ermittlung des während der einzelnen CO_2 -Absorptionszyklen gebildeten CO_2 korrigiert werden. Hierzu kann eine mathematische Aufbereitung der Meßsignale in einer Rechneinheit erfolgen. Entscheidend ist insbesondere die Bestimmung der Steigung der Kurve des zeitlichen CO_2 -Konzentrationsverlaufes vor den einzelnen CO_2 -Absorptionszyklen. Mit Hilfe eines Extrapolationsprogrammes kann hieraus die Bildung von CO_2 während eines CO_2 -Absorptionszyklus bestimmt werden.

Vorteilhafterweise kann während des gesamten Versuches für eine Konstanzhaltung der Temperatur im System gesorgt werden. Durch die Infrarotbestrahlung der Gasphase kann es zu einer leichten Erwärmung des Gases kommen, die wieder auszugleichen ist, um die Versuchsbedingungen nicht zu verändern.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur kontinuierlichen Messung der CO_2 -Konzentration eines geschlossenen Systems ist gekennzeichnet durch ein Reaktionsgefäß mit einer zu untersuchenden Testsubstanz sowie einer Infrarot-Absorptionsmeßsonde und einer Mikropumpe zur Gasumwälzung im System. Außerdem ist ein CO_2 -Absorber vorgesehen, dem Gas über ein Zweivegeventil gesteuert zuleitbar ist, das Bestandteil des Umwälzkreislaufes ist. Auf diese Weise kann eine Regelung der CO_2 -Konzentration im System vorgenommen werden. Zweckmäßigerweise ist hierzu außerdem eine programmierbare Steuereinheit mit der Vorrichtung verbunden, über die eine Steuerung des Ventils entsprechend der erfaßten Meßdaten erfolgen kann. Außerdem können weitere Gasanalyseeinrichtungen mit der Vorrichtung verbunden sein.

Nachfolgend wird ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung anhand der Zeichnung näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Prinzipdarstellung einer Versuchsanordnung mit CO_2 -Konzentrationsmessung;

Fig. 2 eine prinzipielle Darstellung des zeitlichen Verlaufes der CO_2 -Konzentration der Anordnung nach Fig. 1 mit CO_2 -Konzentrationsregelung.

Die Anordnung nach Fig. 1 besteht aus einem Reaktionsgefäß 10, in dem eine Testsubstanz 11 in gerührter wäßriger Lösung mit Mikroorganismen angesetzt ist. Das Reaktionsgefäß 10 ist durch einen Deckel 12 gasdicht nach außen verschlossen. In dem Deckel 12 ist eine Infrarot-Absorptionsmeßsonde 13 integriert. Diese Meßsonde 13 weist eine Infrarot-Quelle sowie einen Detektor 14 auf. Das sich im Reaktionsgefäß bildende Gas gelangt durch Öffnungen 15 in die Meßsonde 13. Dort wird nach einem oszillierenden Meßprinzip der durch das Gas absorbierte Infrarotanteil bestimmt. Aus der Frequenz der sich selbsttätig einstellenden oszillierenden Meßschwingung kann auf dessen Zusammensetzung geschlossen werden. Überschreitet die gemessene CO_2 -Konzentration einen vorgegebenen Schwellwert S_1 (vgl. Fig. 2), wird ein Teil des Gases mittels einer Mikropumpe 16 über ein Zwewegeventil 18 einem CO_2 -Absorber 17 zugeführt. Die neben dem CO_2 im Gas enthaltenen Bestandteile gelangen über eine Gasleitung 19 mit Rückschlagventil wieder durch eine Gasaustrittsöffnung 20 im unteren Bereich des Reaktionsgefäßes 10 zurück in das System. Sinkt die CO_2 -Konzentration aufgrund des CO_2 -Absorptionsprozesses wieder unter einen vorgebbaren unteren Schwellwert S_2 (vgl. Fig. 2), so schaltet das Zwewegeventil 18 um und leitet das Gas über eine weitere Gasleitung 21 mit Rückschlagventil zur Gasaustrittsöffnung 20 im Reaktionsgefäß 10. Das System arbeitet dann wieder im Umwälzbetrieb. In Fig. 1 ist außerdem ein weiterer Gasauslaß 22 gezeigt, an dem weitere Meßeinrichtungen, beispielsweise Meßeinrichtungen für den Sauerstoffverbrauch angeschlossen sein können.

Fig. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der CO_2 -Konzentration bei der Versuchsanordnung nach Fig. 1 mit CO_2 -Konzentrations-Regelung. Durch die biologischen Abbauprozesse steigt die CO_2 -Konzentration des Systems in einem Bereich 30 zunächst linear an. Bei Erreichen eines oberen Schwellwertes S_1 durch die CO_2 -Konzentration zu einem Zeitpunkt t_1 wird in der Anordnung nach Fig. 1 eine CO_2 -Absorption vorgenommen. Hierdurch fällt in einem Bereich 31 die Kurve der CO_2 -Konzentration wieder ab. Die CO_2 -Absorption wird gestoppt, sobald die CO_2 -Konzentration wieder unter einen unteren Schwellwert S_2 fällt. Zu diesem Zeitpunkt t_2 wird wieder auf Umwälzbetrieb umgestellt, d. h. die Kurve der CO_2 -Konzentration nimmt wieder den im Bereich 30 gezeigten Verlauf an. Zur Bestimmung der gesamten, während des Versuches gebildeten Menge an CO_2 wird die Zahl aller durchgeführten Absorptionszyklen mit der Differenz $S_1 - S_2$ multipliziert und anschließend mit dem Wert der während der Absorptionszyklen gebildeten CO_2 -Menge korrigiert. Zur Bestimmung dieses Korrekturwertes wird der Verlauf der CO_2 -Konzentration über den Bereich 30 hinaus extrapoliert, was in Fig. 2 durch eine gestrichelte Linie 33 angedeutet ist. Aus diesem extrapolierten Verlauf der CO_2 -Konzentration 33 zwischen den Zeitpunkten t_1 und t_2 kann die während des Absorptionszyklus produzierte CO_2 -Menge berechnet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Überprüfung der aeroben biologischen Abbaubarkeit von Testsubstanzen durch Ermittlung der gesamten CO_2 -Produktion in geschlossenen Systemen, wobei die Infrarot-Absorption des im System vorhandenen oder entstehenden Gases gemessen wird, ohne dem System zu Meßzwecken Gas dauerhaft zu entnehmen, wobei ferner eine Regelung der CO_2 -Konzentration auf einen vorgebbaren Wert oder Wertebereich ($S_1 - S_2$) vorgenommen wird, indem bei Überschreiten eines vorgebbaren Schwellwertes (S_1) für die CO_2 -Konzentration ein Teil des CO_2 durch einen CO_2 -Absorber (17) aus dem System entfernt und durch ein anderes Gas oder Gasgemisch, insbesondere durch Sauerstoff ersetzt wird
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im System konstant gehalten wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine mathematische Aufbereitung der Meßsignale in einer Rechereinheit erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich weitere Konzentrationsmessungen von Gasen durchgeführt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine Stoffverbrauchsmessung durchgeführt wird.
6. Vorrichtung zur Überprüfung der biologischen Abbaubarkeit von Testsubstanzen durch Messung der CO_2 -Konzentration in geschlossenen System mit einem Reaktionsgefäß (10) mit einer zu untersuchenden Testsubstanz (11) sowie einer Infrarot-Absorptionsmeßsonde (13) und einer Mikropumpe (16) zur Gasumwälzung im System, wobei außerdem ein CO_2 -Absorber (17) vorgesehen ist, dem Gas über ein Zwewegeventil (18), welches Bestandteil des Umwälzkreislaufes ist, gesteuert zuleitbar ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer programmierbaren Steuereinheit verbunden ist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Gasanalyseeinrichtungen mit der Vorrichtung verbunden sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

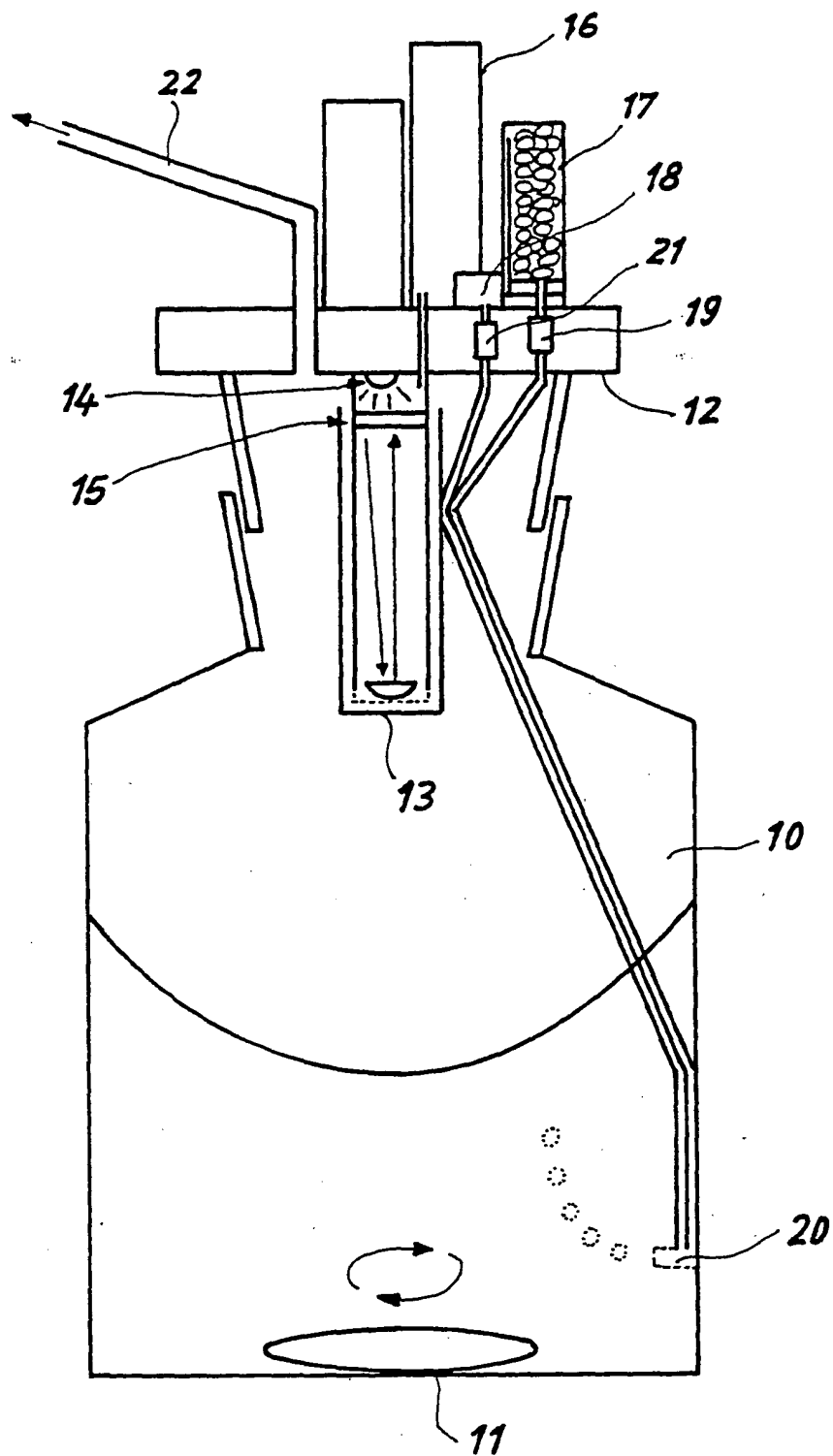


Fig. 1

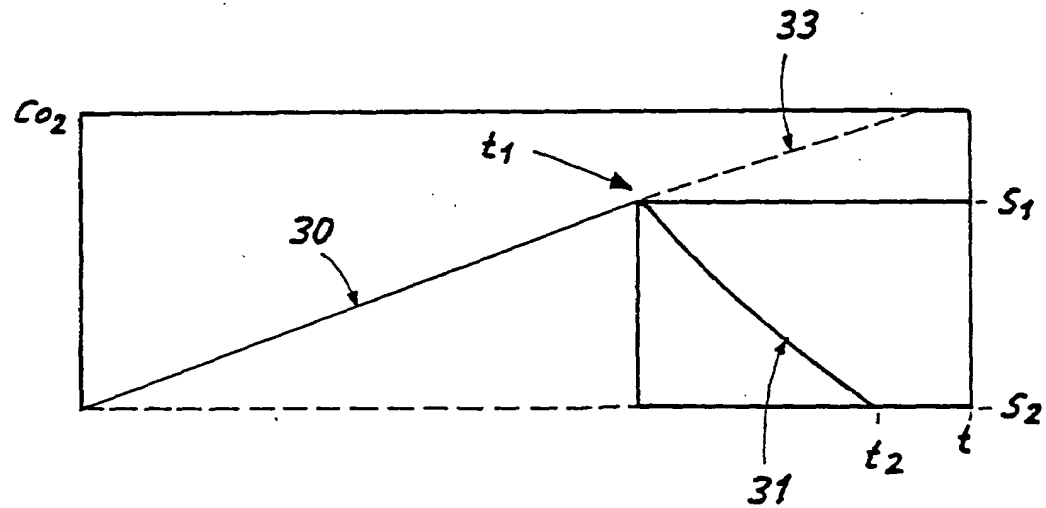


Fig. 2